

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Pg 1 of 3

013024555

WPI Acc No: 2000-196406/ 200018

XRAM Acc No: C00-061084

Polyisocyanate-polyaddition products useful for preparation of hydrolysis resistant polyurethane foam are prepared in the presence of acid anhydrides which stabilize the polyurethanes against cleavage

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: ARLT A; KREYENSCHMIDT M; LORENZ R; TREULING U

Number of Countries: 053 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19838167	A1	20000224	DE 1038167	A	19980821	200018 B
WO 200011059	A1	20000302	WO 99EP5183	A	19990721	200019
AU 9952859	A	20000314	AU 9952859	A	19990721	200031
EP 1117718	A1	20010725	EP 99938305	A	19990721	200143
			WO 99EP5183	A	19990721	

Priority Applications (No Type Date): DE 1038167 A 19980821

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19838167 A1 10 C08G-018/34

WO 200011059 A1 G C08G-018/62

Designated States (National): AL AU BG BR BY CA CN CZ GE HR HU ID IL IN JP KR KZ LT LV MK MX NO NZ PL RO RU SG SI SK TR UA US ZA

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AU 9952859 A C08G-018/62 Based on patent WO 200011059

EP 1117718 A1 G C08G-018/62 Based on patent WO 200011059

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

Abstract (Basic): DE 19838167 A1

NOVELTY - Polyisocyanate-polyaddition products are prepared by reaction of an isocyanate (i) with compounds reactive to isocyanates in the presence of catalysts, propellants, additives and/or adjuvants and (ii) at least one organic or inorganic acid anhydride.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(1) A mixture containing (i) an isocyanate, and (ii) at least one organic and/or inorganic acid anhydride;

(2) A polyisocyanate-polyaddition product obtainable as above.

USE - Acid anhydrides in polyisocyanate-polyaddition products are useful for stabilization of the addition products, especially polyurethanes, against cleavage of the urethane and/or urea compound (claimed), for reaction with amino groups in the polyisocyanate-polyaddition products (claimed), and for the production of polyurethane foams.

ADVANTAGE - The products, e.g. polyurethanes, are resistant to hydrolysis, and the process avoids some drawbacks of previous processes, e.g. catalyst blocking, and the surprising action of amine catalysts in strongly catalyzing the cleavage of urethane compounds as well as acceleration of the polyaddition reaction.

pp; 10 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Components: The mixture contains (wt.%): 0.01-20 of anhydride (ii). The anhydride (ii) is based on: pyromellitic-, citraconic-, itaconic-, phthalic-, isophthalic-, and/or terephthalic acids, benzoic-, phenylacetic-, cyclohexylalkane acids, malonic acid, adducts of maleic acid with styrene and/or maleic acid and alkylenes, Bernstein acid, maleic-, polymaleic-, or glutaric acid, and/or copolymers of unsaturated acids with comonomers which can be polymerized with these acids. Foamed polyisocyanate-polyaddition products or polyurethane elastomers are prepared by reaction of isocyanates with compounds reactive to isocyanates in the presence of catalysts and acid anhydrides (ii), etc. as above.

Title Terms: POLYADDITION; PRODUCT; USEFUL; PREPARATION; HYDROLYSIS;
RESISTANCE; POLYURETHANE; FOAM; PREPARATION; PRESENCE; ACID; CLEAVE
Derwent Class: A25; A26
International Patent Class (Main): C08G-018/34; C08G-018/62
International Patent Class (Additional): C08G-018/08; C08G-018/70;
C08J-009/00; C08K-005/09; C08L-075/04
File Segment: CPI

Og 2 g2



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 38 167 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 38 167.0
㉔ Anmeldetag: 21. 8. 1998
㉕ Offenlegungstag: 24. 2. 2000

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/34
C 08 G 18/08
C 08 G 18/62
C 08 L 75/04
C 08 K 5/09
// C08G 18/48, 18/42,
18/52, 18/60, 18/56,
18/63(C08G 18/34,
101:00)

DE 198 38 167 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Kreyenschmidt, Martin, Dr., 67551 Worms, DE; Arlt,
Andreas, 67273 Weisenheim, DE; Lorenz, Reinhard,
Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Treuling, Ulrich, Dr.,
64625 Bensheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder anorganische Säureanhydride
- ⑤⑦ Mischung, enthaltend
- (i) mindestens ein Isocyanat sowie
 - (ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid.

DE 198 38 167 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen enthaltend

- 5 (i) mindestens ein Isocyanat sowie
(ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid, bevorzugt mindestens ein Carbonsäureanhydrid, wobei (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, enthaltend ist.
- 10 Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, derart herstellbare Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte und die Verwendung von den erfindungsgemäßen Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
- Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber
- 15 Isocyanaten reaktiven Verbindungen, Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmittel, Zusatzstoffe, und/oder Hilfsmittel ist allgemein bekannt.
- Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, hat speziell die Einwirkung
- 20 von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.
- DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α,β -ungesättigten Ester-carboxylaten, die als Katalysatoren zusätzlich zu Aminen eingesetzt wurden, zur Herstellung von Polyurethanschäumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Die olefinischen Doppelbindungen der Ester-carboxylate sollen Amine durch eine Addition an die Doppelbindung abfangen. US 4 255 526 beschreibt den Einsatz von Aminosäuren bei der Herstellung von Polyurethanschäumstoffen zur Erhöhung der Stabilität hinsichtlich Feuchtigkeit und Hitze.
- Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die eingesetzten Stoffe relativ teuer sind und zudem nach dem Stand der Technik erst bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zugegeben werden. Bislang ist es nicht
- 30 gelungen, Hydrolysestabilisatoren zu entwickeln, die erst nach dem Verarbeitungsprozeß ihre Aktivität entwickeln. In den überwiegenden Fällen greifen die bisher verwendeten Materialien direkt in den Reaktionsverlauf bei der Verarbeitung von Isocyanaten und gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen ein, verändern die Reaktivität dieser Komponenten zueinander und machen eine weitere Systemanpassung unumgänglich. Auch die in DE-A 23 50 684 beschriebenen Katalysator-Säure-Komplexe werden bei der Herstellung der Polyurethane zu den Ausgangskomponenten zugegeben. Eine
- 35 Zugabe eines Hydrolysestabilisators, der die Reaktivität des Systems während des Verarbeitungsprozesses nicht beeinflußt und über die Isocyanatkomponente zugegeben wird ist nicht bekannt.
- EP-A 711 799 beschreibt die Herstellung von Polyurethanformkörpern mit einem zelligen Kern und einer verdichteten Randzone, die in Gegenwart von polymeren Carbonsäuren oder deren Derivaten hergestellt werden, wobei die Polymere der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente zugegeben werden. Die Aufgabe, die dieser Schrift zugrunde
- 40 lag, war der Ersatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Treibmitteln und die Herstellung von Formkörpern mit einer verbesserten Haut. Das Problem der Alterungsprozesse bei Polyurethanen wird in dieser Schrift nicht angesprochen.
- Häufig werden zur Herstellung von Polyurethansystemen Katalysatoren, beispielsweise organische Amine, eingesetzt, die bei einer Herstellung von Polyurethanschäumen bevorzugt sowohl die Treibreaktion, d. h. die Umsetzung der Isocyanatgruppen mit beispielsweise Wasser zur Bildung von Kohlendioxid, als auch die Vernetzungsreaktion zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen und Isocyanaten zur Urethangruppe beschleunigen. Um das Fließvermögen und die Durchhärtung der Reaktionsmischungen zu verbessern, kann es insbesondere bei der Herstellung von geschäumten Polyurethanen vorteilhaft sein, die Amine blockiert durch Salzbildung mit einer organischen Säure, üblicherweise Ameisen-, Essig- oder Ethylhexansäure, einzusetzen. Während der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion unter Einwirkung der Reaktionswärme zerfallen die thermisch reversibel blockierten Katalysatoren, das katalytisch aktive Amin wird freigesetzt und die Vernetzungs- oder Schäumreaktion setzt erst nach ausreichender Start- und Steigzeit des Reaktionsgemisches
- 50 verstärkt ein. Katalysatoren dieser Art werden in DE-A 28 12 256 beschrieben.
- Nachteilig an diesem Einsatz von verzögert wirkenden Katalysatoren ist die Tatsache, daß diese Katalysatoren in einem äquimolaren Verhältnis von basischem Katalysator zu blockierender Säure eingesetzt werden und nach erfolgter Katalyse der Katalysator unblockiert in dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt vorliegt. Auch ist anzumerken, daß die
- 55 Katalysatoren meistens mit leichtflüchtigen Säuren blockiert werden und diese während der hohen Temperaturen des Verarbeitungsprozesses aus dem System verdampfen und für eine Blockierung des Katalysators nicht mehr vorliegen. Darüber hinaus können in den überwiegenden Fällen nicht ausschließlich blockierte Katalysatoren eingesetzt werden, weil ansonsten die Reaktion zu langsam wird, so daß niemals die gesamte Menge des im System verbleibenden Katalysators blockiert wird und sehr große Anteile freien Katalysators die Urethanspaltung katalysieren können.
- 60 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, eine Mischung zu entwickeln, die bei der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion zu Produkten mit einer verbesserten Stabilität gegen Alterungsprozesse, insbesondere gegen Hydrolyse, führt. Des weiteren sollte ein Stabilisator entwickelt werden, der es ermöglicht, die Hydrolyse bei Polyetherurethanen zurückzudrängen und damit auch zu verhindern, daß aromatische Amine freigesetzt werden.
- Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Mischungen gelöst werden, die bevorzugt als Komponenten
- 65 bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden können.
- Es konnte überraschend festgestellt werden, daß ein bei einer Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten anwesender aminischer Katalysator nicht nur die Polyadditionsreaktion, d. h. die Bildung von Urethangruppen beschleunigt, sondern nach erfolgter Polyadditionsreaktion auch und verstärkt die Spaltung der Urethanbindungen katalysiert.

Dies gilt insbesondere bei einer Lagerung der Polyisocyanat-Produkten unter feuchten und warmen Bedingungen und wird durch die Tatsache verstärkt, daß der Katalysator nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nicht blockiert und damit aktiv vorliegt und die Rückspaltung katalysiert. Die Spaltung der Urethanbindung führt nicht nur zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, sondern kann auch zur Bildung von Aminen führen, die unerwünscht sind.

Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes von (ii) mindestens einem Säureanhydrid erreicht man, daß die Anhydride in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten insbesondere unter feuchten und warmen Bedingungen zu den Säuren hydrolysiert werden. Diese nach der Hydrolyse entstandenen Säuren blockieren die gegebenenfalls in den Produkten enthaltenen aminischen Katalysatoren beispielsweise durch Protonierung oder Reaktion und verhindern somit unter den genannten Bedingungen eine effektive Rückspaltung der Urethan- und/oder Harnstoffbindungen. Zudem werden durch eine unerwünschte Spaltung von Urethan- und/oder Harnstoffbindungen gegebenenfalls entstandene freie Aminogruppen durch Reaktion mit den erfindungsgemäßen Säureanhydriden gebunden.

Die Säureanhydride werden somit in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise von Urethan- und/oder Harnstoffbindungen, insbesondere Polyurethane, gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen verwendet, beispielsweise durch Blockierung von aminischen Katalysatoren durch Protonierung der Katalysatoren oder durch Reaktion mit den Katalysatoren. Zudem können die Säureanhydride in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen, beispielsweise zu Amiden, in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Verwendung finden.

Die Diffusion von Aminen aus den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und die Rückspaltung der Urethanbindung beispielsweise durch in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorhandene aminische Katalysatoren kann damit erfindungsgemäß vermindert kann.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Säureanhydride, die bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden, den Herstellprozeß nahezu unbeschadet überstehen und nicht wesentlich in die Reaktion eingreifen. Dies gilt insbesondere, wenn man die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten einsetzt, da diese Komponente üblicherweise frei von Wasser ist und somit eine Hydrolyse der Anhydride vermieden werden kann.

Überraschend konnte festgestellt werden, daß die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten bei Raumtemperatur, d. h. 25°C stabil sind und die Isocyanatgruppen nicht oder nicht wesentlich mit den Anhydridgruppen reagieren.

Die erfindungsgemäßen Säureanhydride, bevorzugt die erfindungsgemäßen Mischungen, kann man bevorzugt zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemein bekannten Verfahren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln einsetzen. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halbhart oder harte Polyurethanschäume, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Mischungen in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschäumstoffen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein.

Als Isocyanate kommen in den erfindungsgemäßen Mischungen beispielsweise nachfolgend beschriebene Verbindungen in Frage:

Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen organischen Isocyanate, bevorzugt multifunktionellen, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotolulylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z. B. 2,4- und 2,6-Tolulylen-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Tolulylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4- bzw. 2,6-Tolulylen-diisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxethyl-, Polyoxypropyl- und Polyoxypropyl-polyoxethylenglykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder

2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringerhaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z. B. auf Basis von 4,4', 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

- 5 Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z. B. 2,4', 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

- 10 Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4', 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI, Hexamethylen-diisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat Einsatz, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können. Prinzipiell ist jedoch die Wirksamkeit dieser Anhydride unabhängig vom eingesetzten Isocyanat.

- 15 Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10.000, verwendet. Bewährt haben sich z. B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden die Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

- 20 Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

Die Polyetherpolyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

- 25 Als Polyetherpolyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyetherpolyole, vorzugsweise Pfropfpolyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyetherpolyole können ebenso wie die Polyesterpolyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropfpolyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyetherpolyaminen gemischt werden.

- 30 Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanharthausstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 40 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

- Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z. B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diöle und/oder Triöle mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diöle mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, *o*-, *m*-, *p*-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und 50 Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

- 55 Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

- Als (ii) können organische oder anorganische Säureanhydride, beispielsweise auch Polyanhydride, eingesetzt werden, bevorzugt Carbonsäureanhydride, beispielsweise Anhydride aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Carbonsäuren mit üblicherweise 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 2, Carboxylgruppen, wobei auch gemischte Anhydride hergestellt auf der Basis von mindestens zwei verschiedenen Carbonsäuren eingesetzt werden können. Als Anhydride können auch Polyanhydride eingesetzt werden, die durch Di- und/oder Polycarbonsäuren erhältlich sind bzw. Copolymere aus Anhydriden und unterschiedlichsten Alkenen. Bevorzugt sind die Carboxylgruppen der Verbindungen weitgehend, besonders bevorzugt vollständig in die entsprechenden Anhydride überführt. Die Verbindungen (ii) weisen üblicherweise ein Molekulargewicht von 60 bis 1.000.000 auf. Beispielsweise seien genannt:

- 65 Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Dimethylolpropionsäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylmalonsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 4,4'-Ethylenglykolbis-anhydrotrimellithat, 4,4'-(2-Acetyl-1,3-glycerin)bis-anhydrotrimellithat, Decandionsäureanhydrid, Dodecandionsäureanhydrid, Azelain-

säureanhydrid, Pimelinsäureanhydrid, Brassylsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid, Chlorendicsäureanhydrid, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalinsäureanhydrid, Mellophansäureanhydrid, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Benzol-1,2,3-tricarbonsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, Diphenyl-3,3'-4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Diphenyl-2,2'-3,3'-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Decahydronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 4,8-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, 2,6-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 2,7-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 2,3,6,7-Tetrachloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Phenanthren-1,3,9,10-tetracarbonsäureanhydrid, Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäureanhydrid, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methananhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methananhydrid, 1,1-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethananhydrid, 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethananhydrid, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propananhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propananhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfonanhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)etheranhydrid, Ethylentetracarbonsäureanhydrid, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Pyrrolidin-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, Mellithsäureanhydrid, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Pyromellittsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure- und/oder Terephthalsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, Phenylelessigsäureanhydrid, Cyclohexylalkansäureanhydride, Malonsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Polymaleinsäureanhydrid, Anhydride auf der Basis von Addukten der Maleinsäure mit Styrol, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Anhydride aus Maleinsäure und beliebigen Alkylenen, wie n-Octylen-Bernsteinsäureanhydrid, n-Dodicylenbernsteinsäureanhydrid und/oder Copolymere aus Anhydriden und beliebigen weiteren Comonomeren, wie Isobuten und Maleinsäureanhydrid, Poly-(ethylen-co-acrylsäurebutylester comaleinsäuredianhydrid) und/oder Poly-(styrol-co-maleinsäureanhydrid), wobei die entsprechenden Di- oder Polysäuren teilweise oder bevorzugt vollständig als Anhydride vorliegen. Die entsprechenden Anhydride können bei den Di- oder Polysäuren, soweit dies sterisch möglich ist, sowohl inter- als auch intramolekular ausgebildet sein.

Als Comonomere, die mit den ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydriden copolymerisierbar sind, können beispielsweise des weiteren Verwendung finden:

Olefine wie z. B. Ethylen, Propylen, n-Butylen, Isobutylen, n-Octylen, n-Dodicylen und Diisobuten, Vinylalkylether, wie z. B. Vinylmethyl-, Vinylethyl-, Vinylpropyl-, Vinylisopropyl-, Vinylbutyl-, Vinylisobutyl- und Vinyl-tert.-butylether, Vinylaromaten, wie z. B. Styrol und α -Methylstyrol, Furan und 2-Methylfuran, Diketen, Acryl- und Methacrylsäurederivate, beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Alkyl(meth)acrylate, wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat und Tert.-butyl(meth)acrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und Hydroxyisobutyl(meth)acrylat, Vinylcarbonsäureester, wie z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylbutyrat und Vinylpivalat und andere vinylgruppenhaltige Monomere wie z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylmethylacetamid und N-Vinylimidazol.

Bevorzugt werden als (ii) Anhydride auf der Basis folgender Verbindungen eingesetzt: Pyromellittsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Phthal-, Isophthal- und/oder Terephthalsäure, Benzoessäure, Phenylelessigsäure, Cyclohexylalkansäure, Malonsäure, Addukten der Maleinsäure mit Styrol und/oder der Maleinsäure und Alkylenen, beispielsweise den bereits beschriebenen Comonomeren, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Polymaleinsäure, Glutarsäure und/oder Copolymeren von den genannten ungesättigten Säuren mit Comonomeren, die mit diesen Säuren copolymerisierbar sind.

Besonders bevorzugt sind im allgemeinen solche Anhydride, die sich gut in (i) lösen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung.

Zusätzlich zu (i) und (ii) können die Mischungen Treibmittel, Zusatzstoffe, Hilfsmittel und/oder Katalysatoren, beispielsweise solche, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten, beispielsweise die Treib- und/oder Vernetzungsreaktion, beschleunigen, enthalten.

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z. B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatische wirkende Substanzen genannt.

Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylenetriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethyldiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutyldiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethyldiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck

übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dibutyl-zinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutyl-zinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den

5 Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.
Die erfindungsgemäßen Mischungen werden bevorzugt zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise kompakten oder zelligen, beispielsweise mikrozelligen, thermoplastischen oder vernetzten, harten, halb-

harten oder weichen, elastischen oder unelastischen Polyurethanen eingesetzt.
Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte sind beispielhaft bereits beschrieben
10 worden. Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10.000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenz-

verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.
Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden ent-

15 halten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

20 Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte Polyurethane- und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und
25 Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Säureanhydride werden erfindungsgemäß der B-Komponente zugegeben. In der A-Komponente kann das Anhydrid nur mit einer begrenzten Lebensdauer eingebracht werden, ohne die Systemparameter zu verändern, da die in dieser Komponente vorliegenden aminischen Katalysatoren und das Wasser zu einer Hydrolyse des Anhydrids beitragen und damit die Aktivität der Katalysatoren bereits in den nicht verarbeiteten Systemen herabsetzen.

30 In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte setzt man die Säureanhydride (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe der Säureanhydride und der eingesetzten Isocyanate, ein.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Polyurethanweichschaumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die
35 in der Tabelle 1 angegebenen Zusätze an Säureanhydriden der Isocyanatkomponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Polykomponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schaumstoffe ohne Zugabe von Säureanhydriden hergestellt.

A-Komponente

40 97 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 14 : 86,
3 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 30 : 70,
45 3,31 Gew.-Teile Wasser,
0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol,
0,6 Gew.-Teile Dimethylaminodiglykol und 0,5 Gew.-Teile eines Stabilisators (Tegostab® B 8631, Goldschmidt)

B-Komponente

50 Mischung aus einem Polymer-MDI (Gewichtsanteil 50%) und einem difunktionellem MDI-Gemisch (Gewichtsanteil 50%) mit einem NCO-Gehalt von 32,7%.

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
1	Maleinsäureanhydrid, 1,0 Gew.-%
2	Pyromellitsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
3	Bernsteinsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
4	Polymaleinsäureanhydrid mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 500, 1,2 Gew.-%
5	Poly(methylvinylether-alternierend-maleinsäureanhydrid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 216000, 0,7 Gew.-%
6	Glutarsäureanhydrid, 1,9 Gew.-%
7	Dodecenybernsteinsäureanhydrid, 4,3 Gew.-%
8	Polytetramethylenetherglykol endcapped mit Trimellithsäureanhydrid, 2,3 Gew.-%
9	Maleinsäureanhydrid/Butadien-Copolymer, 5,0 Gew.-%

Die Herstellung der Weichschaumstoffe erfolgte derart, daß man 750 g A-Komponente bei Raumtemperatur in einem 5 l Eimer bei einer Kennzahl von 100 mit 393 g B-Komponente mit einem Rührwerk vermischt, die aufschäumende Mischung bei Erreichen der Startzeit in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 40 × 40 × 10 cm goß, die Form verschloß und nach Erreichen der Gelzeit den Weichschaum entformte.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanschaumstoffe wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften direkt nach der Herstellung sowie nach einer Lagerung von 3 Tagen bei 90°C und 90% rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu Weichschaumstoffen, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren (Vergleich), untersucht. Die hervorragenden Eigenschaften, insbesondere die deutlich gesteigerte Stabilität der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Beispiel	DVR	RPE	Stauch- härte	Zugfestig- keit	Dehnung
Vergleich o.L.	4,1	68,5	5,1	95	96
Vergleich m.L.	15,6	49,3	3,8	59	105
1 o.L.	3,6	69,7	4,9	88	84
1 m.L.	5,6	64,3	5,1	71	79
2 o.L.	4,7	68,0	4,9	88	95
2 m.L.	6,1	61,0	4,1	79	105
3 o.L.	4,3	72,7	5,6	88	85
3 m.L.	5,7	65,2	4,5	101	104
4 o.L.	3,9	70,6	5,1	91	91
4 m.L.	5,9	63,5	3,9	88	101
5 o.L.	5,1	67,8	4,7	88	91
5 m.L.	7,3	60,5	4,4	76	99
6 o.L.	3,3	69,7	4,6	93	96
6 m.L.	5,7	63,5	3,8	76	96
7 o.L.	3,4	68,9	4,6	81	85
7 m.L.	7,3	59,9	3,8	70	94
8 o.L.	3,9	68,9	6,3	91	86
8 m.L.	5,7	64,0	4,9	76	86
9 o.L.	3,9	70,4	5,5	93	89
9 m.L.	5,2	65,3	4,1	76	88

o.L.: ohne Lagerung

m.L.: mit Lagerung

DVR: Druckverformungsrest, angegeben in [%],
gemessen nach DIN 53572

RPE: Rückprallelastizität, angegeben in [%],
gemessen nach DIN 53573

Stauchhärte: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53577
bei 40 % Verformung

Zugfestigkeit: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53571

Dehnung: angegeben in [%], gemessen nach DIN 53571

Die überraschenden Vorteile der vorliegenden Erfindung sollen zudem beispielhaft für die Herstellung von Polyurethan-Schuhsohlen dargestellt werden.

Ein wichtiges Qualitätskriterium für Polyetherurethanschuhsysteme ist das Dauerbiegeverhalten. Geprüft wird das Dauerbiegeverhalten nach folgender Methode: In einem entsprechenden Polyurethanformkörper bzw. einer Schuhsohle wird ein 2 mm breiter Einstich geschnitten und darauf das Material dem Biegetest unterworfen. Dieser sieht vor, daß das Material bei 100.000 Biegungen von 90° und einer Frequenz von 150 Biegungen/Minute eine maximale Rißerweiterung

von 4 mm erfahren darf, um den Test noch zu bestehen. Darüber hinaus muß das System den Biegetest auch bestehen, nachdem es einer hydrolytischen Alterung unterzogen wurde. Erschwert wird die Prüfung dadurch, daß der Dauerbiegetest in einen vor und nach Hydrolyse überlappenden Indexbereich bestanden werden muß.

Mit den folgenden Rezepturen, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethan-Schuhsohlen eingesetzt werden können, wurden Prüfkörper hergestellt, die auf ihr Dauerbiegeverhalten vor und nach Lagerung untersucht wurden.

A-Komponente

30 Gew.-Teile eines trifunktionelle Polyetherpolyols basierend auf Propylenoxid mit einem Ethylenoxidendblock von 21% mit einer OH-Zahl von 26 mg KOH/g und einer und einer mittleren Funktionalität von 3;
57,3 Gew.-Teile eines difunktionelle Polyetherpolyols basierend auf Propylenoxid mit einem Ethylenoxidendblock von 19% mit einer OH-Zahl von 28 mg KOH/g und einer und einer mittleren Funktionalität von 2;
7,5 Gew.-Teile Butandiol-1,4
4,5 Gew.-Teile 25%igen Lösung von Dabco in Butandiol-1,4
0,2 Gew.-Teile Zinnkatalysators
0,47 Gew.-Teile Wasser

B-Komponente

Präpolymer (96 Gew.-%) mit einem NCO-Gehalt von 20,5% erhalten durch Umsetzung von 4,4'-MDI (76 Gew.-%), einem Polymer MDI (4 Gew.-%), einem difunktionellen Polyol (14 Gew.-%) mit einer Hydroxylzahl von 104 mg KOH/g, basierend auf Propylenoxid und Dipropylenglykol (5%) sowie 4 Gew.-% Alkylbernsteinsäureanhydrid.

Die Vergleichsprüfkörper wurden mit einer B-Komponente hergestellt, die 100% des Prepolymers und kein Säureanhydrid enthält.

Die Herstellung der Polyurethanprüfkörper erfolgte derart, daß man die A-Komponente bei 25°C Temperatur in einer EMB Niederdruck Puromaten mit der B-Komponente bei einem Masseverhältnis (MV) von A-Komponente zu B-Komponente, das in der Tabelle 3 angegeben ist, vermischte, die aufschäumende Mischung in eine auf 45°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 20 x 20 x 1 cm groß, die Form verschloß und nach 4,5 Minuten der Gelzeit den mikrozellulären Schaum (das geschäumte Elastomer) entformte.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanformkörper wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften nach einem Tag Lagerung und Nachreaktion bei Raumtemperatur sowie nach einer Lagerung von 7 Tagen bei 70°C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu den zelligen Elastomeren, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren (Vergleich), untersucht. Die hervorragenden Eigenschaften, insbesondere das deutlich verbesserte Dauerbiegeverhalten der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 3

Beispiel	Gew.-% Anhydrid in B	MV A:B =100:	Dauerbiege- eigenschaften vor Lagerung	Dauerbiege- eigenschaften nach Lagerung
Vergleich	0	90	6,8; 5,5; 7,0; 7,8	10000 Bruch
Vergleich	0	92	5,3; 6,2; 4,5; 4,8	50000 Bruch
Vergleich	0	95	60000 Bruch	5,4; 8,0; 7,2; 5,0
Vergleich	0	98	40000 Bruch	6,0; 5,5; 5,9; 5,7
Vergleich	0	101	10000 Bruch	5,6; 5,6; 5,5; 4,6
10	4	96	5,2; 4,5; 4,8; 4,7	90000 Bruch
11	4	99	4,2; 3,8; 3,2; 3,7	7,1; 5,6; 6,0; 5,5
12	4	102	4,2; 3,3; 3,2'; 3,5	5,5; 5,8; 6,0; 5,4
13	4	104,5	3,5; 3,3; 3,8; 3,7	4,8; 5,6; 5,0; 5,5

Die Zahl bei den Dauerbiegeeigenschaften vor der Angabe "Bruch" gibt an, nach wie vielen Belastungen der Prüfkörper brach. Die anderen Angaben bezeichnen die Rißerweiterung in mm, wobei zunächst ein Einstich von 2 mm vorgenommen wird und nach dem Dauerbiegeversuch die maximale Rißerweiterung inklusive Einstich nicht mehr als 6 mm betragen darf, um den Test noch zu bestehen.

Das Dauerbiegeverhalten konnte durch die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane deutlich verbessert werden, sowohl vor als auch nach einer Lagerung unter hydrolytischen Bedingungen. Dieser Vorteil konnte über einen sehr weiten Indexbereich, d. h. Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente B, erreicht werden, so daß die Verarbeitungssicherheit des Systems beim Kunden signifikant verbessert wird und weniger Reklamationen zu befürchten sind.

1. Mischung enthaltend
 - (i) mindestens ein Isocyanat sowie
 - (ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid.
2. Mischung nach Anspruch 1 enthaltend (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist.
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als (ii) Anhydride auf Basis von: Pyromellitsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Phthal-, Isophthal- und/oder Terephthalsäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Cyclohexylalkansäure, Malonsäure, Addukten der Maleinsäure mit Styrol und/oder der Maleinsäure und Alkyle-
4. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit
5. Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten oder Polyurethanelastome-
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von (ii) minde-
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß einem der
8. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7.
9. Verwendung von Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocya-
10. Verwendung von Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen